

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-099214

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

B01D 53/62

B01D 53/14

B01J 20/04

(21)Application number : 08-031531

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 20.02.1996

(72)Inventor : NAKAGAWA KAZUAKI

OZU HIDEYUKI

AKASAKA YOSHIHIRO

TOMIMATSU MOROHIRO

WATANABE AKIKO

(30)Priority

Priority number : 07196311 Priority date : 01.08.1995 Priority country : JP

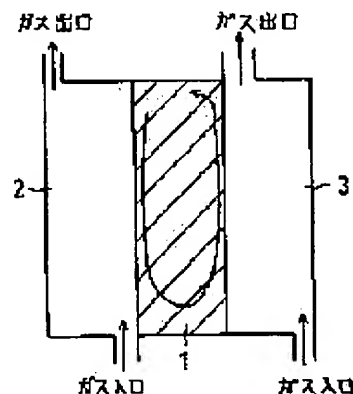
(54) SEPARATION OF GASEOUS CARBON DIOXIDE AND GASEOUS CARBON DIOXIDE ABSORBENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To separate gaseous carbon dioxide from a high temp. waste gas without requiring a cooling process by releasing gaseous carbon dioxide from a gaseous carbon dioxide absorbent in a higher temp. region than a temp. region, in which gaseous carbon dioxide absorption reaction occurs.

SOLUTION: A gaseous carbon dioxide-containing gas in the temp. region, in which the gaseous carbon dioxide absorption reaction occurs, is supplied to a passage 2. The gaseous carbon dioxide absorption reaction of gaseous carbon dioxide with the absorbent occurs on the surface of a separation material, which faces the passage 2, and a reaction product is produced on the separation material 1. On the other hand, an optional gas in a temp. region higher than the temp. region, in which the gaseous carbon dioxide absorption reaction occurs, and in the temp. range, in which the releasing

reaction of gaseous carbon dioxide occurs, is supplied to the passage 3. Then, the reaction product is moved to the surface side of the separation material 1, which faces the passage 3, the releasing reaction of gaseous carbon dioxide from the reaction product occurs on the surface of the separation material 1, which faces the passage 3, and only gaseous carbon dioxide is released to the passage 3. Where, the gaseous carbon dioxide absorbent is, for example, a lithiated zirconia, an alkali metal oxide or an alkaline earth metal oxide



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The field of the technology in which invention belongs] this invention relates to the separation method of carbon dioxide gas and carbon-dioxide-gas absorber which carry out separation recovery of the carbon dioxide gas out of the exhaust gas which occurs from the energy plant using the fuel which makes a hydrocarbon a principal component, a chemical processing plant, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The increase in the carbon-dioxide-gas concentration emitted into the atmosphere poses a problem from a viewpoint of earth environment maintenance in recent years, and exhaust gases, such as an energy plant, a chemical processing plant, etc. using fuel which makes a hydrocarbon a principal component, such as a gas turbine and a fuel cell, to carbon dioxide gas is collected, and it recycles, or the attempt of harmless--ization-processing is made.

[0003] For example, Ishikawajima-Harima Heavy Industries technical report The 34th volume No. 2 To p.83-p.92, the carbon dioxide gas which is an electrode reaction product is collected from the exhaust gas of a fuel cell, and the fused-carbonate-fuel-cell system which carries out the reuse of this is indicated.

[0004] That is, although the electrode reaction shown in (5) and (6) formulas of drawing 4 in a fused carbonate fuel cell arises, this fused-carbonate-fuel-cell system reuses by collecting the carbon dioxide gas produced with an anode (fuel electrode), as the arrow of drawing 4 showed, and subsequently supplying a cathode (air pole) side.

[0005] However, since the mixed gas which contains a steam, hydrogen, a carbon monoxide, methane, etc. other than this carbon dioxide gas usually occurs as exhaust gas in a fused carbonate fuel cell, it is necessary to separate and collect carbon dioxide gas from this mixed gas.

[0006] The membrane-separation method which used the lean-solution method using the alkanolamine system solvent, the cellulose acetate film, etc. as a method of separating carbon dioxide gas out of such exhaust gas is learned.

[0007] It distinguished between the supply [of gas], and collection side through the demarcation membrane, and it is the method of making penetrate only carbon dioxide gas and carrying out a collection to a collection side, the facility for controlling a pressure etc. was needed, and these methods had become the cause that broad use is barred.

[0008] Moreover, the temperature of the exhaust gas introduced by any method from the heat-resistant limitation of material, such as a film used for these methods and a solvent, needs to be about 200 degrees C or less. Therefore, in order to separate carbon dioxide gas in the system which discharges hot exhaust gas, such as a fused carbonate fuel cell which discharges about 600-degree C exhaust gas, the process which cools exhaust gas was needed, the energy consumed as a result for carbon-dioxide-gas separation became large, and broad use was barred by the heat exchange etc.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention was made in order to solve the above-mentioned technical problem, and it offers the separation method of the carbon dioxide gas which this invention has no pressure control and can perform disassembly of carbon dioxide gas easily. Moreover, this invention aims at offering the absorber of the carbon dioxide gas which can separate carbon dioxide gas without a cooling process out of hot exhaust gas.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Invention of the 1st of this invention is the separation method of the carbon dioxide gas which consists of a process to which carbon dioxide gas makes emit from a carbon-dioxide-gas absorber in a hot temperature field from the process and the aforementioned specification temperature requirement which a carbon-dioxide-gas absorption reaction arises [temperature requirement] in a specific temperature field, and contacts a carbon-dioxide-gas content gas from the aforementioned specific temperature field in the aforementioned specific temperature field to the carbon-dioxide-gas absorber which a carbon-dioxide-elimination reaction produces in a hot temperature field, and make a carbon-dioxide-gas absorber absorb carbon dioxide gas.

[0011] The exhaust gas containing the carbon dioxide gas generated from the energy plant using the fuel which makes a hydrocarbon a principal component for the carbon dioxide gas concerning this invention with a content gas, a chemical processing plant, etc. is mentioned.

[0012] moreover, the lithiation zirconia to which invention of the 2nd of this invention generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas, the oxide of alkali metal, and the oxide of alkaline earth metal -- since -- it is the carbon-dioxide-gas absorber characterized by at least a kind of compound to the bird clapper chosen

[0013] A drawing is used for below and invention of the 1st of this invention is concretely explained to it. Drawing 1 is the schematic diagram showing the carbon-dioxide-gas decollator which is 1 operation gestalt of invention of the 1st of this invention.

[0014] In drawing 1, the carbon-dioxide-gas separation material in which 1 contains a carbon-dioxide-gas absorber, and 3 are the passage of the carbon-dioxide-gas content gas which should be collected, and 3 is the passage of the collected carbon dioxide gas. Passage 2 and passage 3 are established in the respectively reverse field through the separation material 1. carbon-dioxide-gas separation material -- the shape of a sheet -- or it is easy to be the thing of a pellet-like configuration First, the carbon-dioxide-gas content gas of the temperature field which the absorption reaction of the carbon dioxide gas shown above (1) produces is supplied to passage 2. Then, the field over the passage 2 of the separation material 1, with a carbon-dioxide-gas absorber and carbon dioxide gas, a carbon-dioxide-gas absorption reaction arises and a resultant generates by the separation material 1. On the other hand, the arbitrary gas of the temperature field which the release reaction of the carbon dioxide gas shown in (2) produces is supplied to passage 3. However, a resultant moves to the side which faces the passage 3 of the separation material 1, and the release reaction of the carbon dioxide gas from a resultant arises, and it makes only carbon dioxide gas emit to passage 3 the field over the passage 3 of the separation material 1. In order to promote movement to the side which faces the passage 3 of the separation material 1 of a resultant, it is desirable to use meanses, such as the fluid bed.

[0015] Moreover, drawing 2 is the schematic diagram showing the carbon-dioxide-gas decollator which is another operation gestalt of invention of the 1st of this invention. In drawing 2, the carbon-dioxide-gas separation material in which 1 contains a carbon-dioxide-gas absorber, and 4 are gas passage. The separation material 1 is formed in the gas passage 4. carbon-dioxide-gas separation material -- the shape of a sheet -- or a pellet-like thing may be used If the carbon-dioxide-gas content gas of the temperature field which the absorption reaction of carbon dioxide gas produces is supplied to passage 4, the field over the passage 4 of the separation material 1, with a carbon-dioxide-gas absorber and carbon dioxide gas, the absorption reaction of carbon dioxide gas will arise and a resultant will generate. Next, supply of a carbon-dioxide-gas content gas is stopped, if the arbitrary gas of the temperature field which the release reaction of carbon dioxide gas produces after an appropriate time is supplied, the release reaction of carbon dioxide gas can arise from a resultant, and the concentration gas of carbon dioxide gas can be made to emit to passage 4.

[0016] Moreover, drawing 3 is the schematic diagram showing the carbon-dioxide-gas decollator which is another operation gestalt which is invention of the 1st of this invention. In drawing 3, 21 and 22 are carbon-dioxide-gas absorption cylinders. The carbon-dioxide-gas absorption cylinders 21 and 22 offered the carbon-dioxide-gas separation material 1 containing a carbon-dioxide-gas absorber, 1', the gas passage 4, and 4' on the interior, respectively, and are equipped with the carbon-dioxide-containing-gas entrance 23, 23' gas outlet 24, 24', the recovery gas inlet 25, 25', the recovery gas outlet 26, and 26'.

[0017] The carbon-dioxide-gas content gas entrance 23 and 23' in the carbon-dioxide-gas absorption cylinders 21 and 22 have the structure where connect with Piping A and the gas passageway is switched by a bulb 27 and 27', respectively.

[0018] It connects with Piping B similarly, respectively, and the recovery gas inlet 25 in the carbon-dioxide-gas absorption cylinders 21 and 22 and 25' also have a bulb 28 and the structure where a gas passageway is switched by 28' 28'.

[0019] First, a bulb 27 is opened, bulb 27' is closed, and the carbon-dioxide-gas content gas of the temperature which the absorption reaction of carbon dioxide gas produces from the carbon-dioxide-gas content gas entrance 23 to the passage 4 of the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 21 through Piping A is supplied. The bulb 28 is closed at this time.

[0020] In the separation material 1 of the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 21, with a carbon-dioxide-gas absorber and carbon dioxide gas, the absorption reaction of carbon dioxide gas arises and a resultant generates. ** gas after carbon dioxide gas was absorbed is discharged by the gas outlet 24 shell exterior. (Operation 1)

After producing the absorption reaction of carbon dioxide gas to a constant rate in the separation material 1 of the absorption cylinder 21, a bulb 27 is closed and gas with the arbitrary temperature which opens a bulb 28 and the release reaction of carbon dioxide gas produces from the recovery gas inlet 25 to the passage 4 of the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 21 through Piping B is supplied. Then, the release reaction of carbon dioxide gas arises from the resultant in the separation material 1, and the gas by which carbon dioxide gas was condensed is emitted to the recovery gas outlet 26 shell exterior. (Operation 2)

While having obtained the recovery gas by which the carbon-dioxide-elimination reaction was produced in the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 21 in this way on the other hand, and carbon dioxide gas was condensed, bulb 27' is opened and the carbon-dioxide-gas content gas of the temperature which a carbon-dioxide-gas absorption reaction produces in passage 4' of the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 22 from Piping A is supplied. In the separation material of the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 22, with a carbon-dioxide-gas absorber and carbon dioxide gas, the absorption reaction of carbon dioxide gas arises and a resultant generates. ** gas after carbon dioxide gas was absorbed is discharged by the gas outlet 24' shell exterior. (Operation 3)

After producing the absorption reaction of carbon dioxide gas to a constant rate in the separation material 1 of the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 22, bulb 27' is closed and gas with the arbitrary temperature which opens bulb 28' and the release reaction of carbon dioxide gas produces from the recovery gas inlet 25 to the passage 4 of the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 21 through Piping B is supplied. Then, the release reaction of carbon dioxide gas arises from the resultant in the separation material 1, and the gas by which carbon dioxide gas was condensed is emitted to the recovery gas outlet 26' shell exterior. (Operation 4)

Next, recovery of carbon dioxide gas is continuously made from a carbon-dioxide-gas content gas by repeating the above operation 1 - operation 4. That is, while the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 21 is recovering carbon dioxide gas from the carbon-dioxide-gas content gas, carbon dioxide gas is made to emit to recovery gas by the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 22. Next, while making carbon dioxide gas emit to recovery gas by the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 21, the carbon-dioxide-gas absorption cylinder 21 recovers carbon dioxide gas from a carbon-dioxide-gas content gas. This operation is repeated and is performed. The repeat of this operation is realizable with operation of the bulb of the entrance of each gas.

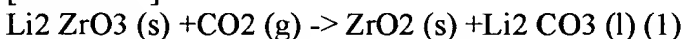
[0021] The number of the aforementioned carbon-dioxide-gas absorption cylinders cannot be limited to 2, and let it be two or more plurality if needed. Thus, when an absorption reaction with carbon dioxide gas arises in two or more specific temperature fields, and carbon-dioxide-gas content gas is supplied one by one and carbon dioxide gas makes it collect from the aforementioned specific temperature field to the container equipped with the carbon-dioxide-gas absorber which the release reaction of carbon dioxide gas produces in a hot temperature field, and a carbon-dioxide-gas content gas inlet and a gas outlet, carbon dioxide gas is continuously recoverable.

[0022] A kind of compound chosen from the lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with the carbon dioxide gas which is invention of the 2nd of this invention as a carbon-dioxide-gas absorber which a carbon-dioxide-gas absorption reaction produces in the specific temperature field used by invention of the 1st of this invention and a carbon-dioxide-elimination reaction produces in a hot temperature field from the aforementioned specific temperature field, the oxide of alkali metal, and the oxide of alkaline earth metal is mentioned at least.

[0023] as the lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas -- Li_2ZrO_3 and Li_4ZrO_4 etc. -- it is mentioned For example, Li_2ZrO_3 Carbon dioxide gas is absorbed at the following reactions of (1), and carbon dioxide gas is emitted at the reaction of (2).

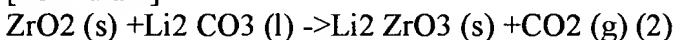
[0024]

[Formula 1]



[0025]

[Formula 2]



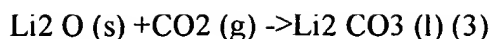
Since it is generated at the temperature of 400 degrees C - 580 degrees C, (1) absorbs carbon dioxide gas alternatively from a carbon-dioxide-gas content gas with a temperature of 400 degrees C - 580 degrees C, and it generates the resultant which consists of a liquid and a solid-state here. Moreover, since it is generated under temperature conditions 600 degrees C or more, the reaction of (2) can make carbon dioxide gas emit by what the resultant generated at the reaction of the above (1) is set for under a temperature condition 600 degrees C or more.

[0026] Moreover, Li_4ZrO_4 It is ZrO_2 by the absorption reaction of carbon dioxide gas under the almost same temperature conditions. (s) Li_2CO_3 (l) It generates and the release reaction of carbon dioxide gas is produced from the resultant. Since a solid compound will always exist before and after the absorption reaction (1) of carbon dioxide gas, and release reaction (2) and the above-mentioned lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas has the small change of state by the absorption reaction (1) and release reaction (2), the reversibility of a reaction is high and suitable for repeat use.

[0027] Li_2O and Na_2O are mentioned as an oxide of the alkali metal which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas. Moreover, MgO and CaO are mentioned as an oxide of the alkaline earth metal which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas. Li_2O absorbs carbon dioxide gas at the following reactions of (3), and emits carbon dioxide gas at the reaction of (4).

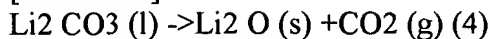
[0028]

[Formula 3]



[0029]

[Formula 4]



Since it is generated at the temperature of 700 degrees C - 1000 degrees C, (3) absorbs carbon dioxide gas alternatively from a carbon-dioxide-gas content gas with a temperature of 700 degrees C - 1000 degrees C, and it generates the resultant which consists of a liquid and a solid-state here. Moreover, since it is generated under temperature conditions 1100 degrees C or more, the reaction of (4) can make carbon dioxide gas emit by what the resultant generated at the reaction of the above (3) is set for under a temperature condition 1100 degrees C or more.

[0030] Since Na_2O produces the absorption reaction of carbon dioxide gas at the temperature of 700 degrees C - 1700 degrees C, it absorbs carbon dioxide gas alternatively from a with a 700-degree-C or more temperature [less than 1700-degree C temperature] carbon-dioxide-gas content gas, and it generates the resultant which consists of a liquid and a solid-state. Moreover, since the carbon-dioxide-elimination reaction from a resultant arises above 1800 degrees C, carbon dioxide gas can be made to emit by what is set under a temperature condition 1800 degrees C or more.

[0031] Since MgO produces the absorption reaction of carbon dioxide gas at the temperature of 300 degrees C - 400 degrees C, it absorbs carbon dioxide gas alternatively from a with a 300-degree-C or more temperature [less than 400-degree C temperature] carbon-dioxide-gas content gas, and it generates a resultant. Moreover, since the carbon-dioxide-elimination reaction from a resultant arises above 400 degrees C, carbon dioxide gas can be made to emit by what is set under a temperature condition 400 degrees C or more.

[0032] Since CaO produces the absorption reaction of carbon dioxide gas at the temperature of 600 degrees C - 800 degrees C, it absorbs carbon dioxide gas alternatively from a with a 600-degree-C or more temperature [less than 800-degree C temperature] carbon-dioxide-gas content gas, and it generates the resultant which consists of a liquid and a solid-state. Moreover, since the carbon-dioxide-elimination reaction from a resultant arises above 600 degrees C, carbon dioxide gas can be made to emit by what is set under a temperature condition 800 degrees C or more.

[0033] The absorber which consists of a kind of compound chosen from the lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with the above-mentioned carbon dioxide gas, the oxide of alkali metal, and the oxide of alkaline earth metal at least may be in the state which could use independently and added various additives, respectively.

[0034] as an additive -- LiCO_3 and K_2CO_3 etc. -- the carbonate of alkali metal or alkaline earth metal is mentioned. It is desirable to add, since influence of absorption and the gestalt change by release reaction can be made as small as possible while promoting absorption of carbon dioxide gas by mixing with the carbonate of alkali metal or alkaline earth metal, and using. A kind of thing of a lithiation zirconia, the oxide of alkali metal, and the oxide of alkaline earth metal of the carbonate of alkali metal or alkaline earth metal of which 5-25 mol % addition is done is desirable at least. The carbonate of alkali metal or alkaline earth metal is added to the lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas preferably especially.

[0035] For a lithiation zirconia, although it is desirable, when the reversibility of a reaction is high, there are little absorption of carbon dioxide gas and gestalt change by release reaction, therefore the above-mentioned carbonate is further added in that it is suitable for repetition use, this carbonate is Li_2ZrO_3 . It is held in the pore of the porosity object which consists of a particle, and the volume change accompanying the absorption and release reaction of carbon dioxide gas based on the above (1) and (2) formulas is reduced. For this reason, porous structure can be made to hold for a long period of time. That is, in case it uses repeatedly by this operation, it is Li_2ZrO_3 . A particle exfoliates and disperses and the phenomenon in which it is carried away with gas can be prevented. the carbonate of alkali metal or alkaline earth metal -- a lithiation zirconia (Li_2ZrO_3) -- receiving -- 3-25-mol% -- adding is desirable less than [3mol%], the effect of porosity object structure preserving is not enough, and the reservation holding the lithium carbonate generated with a carbon-dioxide-gas absorption reaction more than at 15mol% of pore serves as difficulty. It is 5-15mol % more preferably. Moreover, as an absorber of carbon dioxide gas, in case a lithiation zirconia is used, it is LiCO_3 . K_2CO_3 It is desirable to use the mixed carbonate mixed with the mixing ratio of 50:50-70:30 (mol ratio).

[0036] Moreover, you may add further the fine particles of the ceramics which consist of multiple oxides, such as lithium aluminum NETO or lithium tantalate which acts on the absorber of carbon dioxide gas as a base material of a carbon-dioxide-gas absorber, as another additive. To the carbonate, since it is stable, these fine particles are suitable as a base material of a carbon-dioxide-gas absorber.

[0037] as lithium aluminum NETO -- $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$, and $\gamma\text{-LiAlO}_2$ from -- it is chosen -- a kind is mentioned at least. As lithium tantalate, they are LiTaO_3 and Li_3TaO_4 . It is mentioned.

[0038] Lithium aluminum NETO or lithium tantalate is especially added preferably to the lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas.

[0039] Lithium aluminum NETO or lithium tantalate added is Li_2ZrO_3 . When homogeneity is mixed with a particle, it is Li_2ZrO_3 . Li_2ZrO_3 which advances when it is arranged between particles and hot environments ** in connection

with the absorption and release reaction of carbon dioxide gas based on the aforementioned reaction formula (1) and (2) Coalesce / growth behavior of a particle tends to be reduced and it is going to maintain porous structure stably. Lithium aluminum NETO or lithium tantalate can exist stably chemically in the aforementioned hot environments. By this effect, it is Li_2ZrO_3 . A particle exfoliates and disperses from porous structure, and the phenomenon in which it is carried away with gas can be prevented, and it is Li_2ZrO_3 . The specific surface area of a particle can be maintained and a prompt advance of the absorption and release reaction of carbon dioxide gas can be maintained.

[0040] A desirable addition is Li_2ZrO_3 . It is about 13 - 36 % of the weight to a particle, and is 20 - 30% of the weight of a range more preferably. Li_2ZrO_3 which is a main carbon-dioxide-gas absorber considering the effect which 13% or less of this reason is not enough as the effect for suppressing coalesce and growth of a particle, and suppresses coalesce and growth of a particle at 36% or more the content of a particle falls -- it is because the demerit is larger and it is not efficient

[0041] As for the carbon-dioxide-gas absorber of this invention, it is desirable to be used in the form of the separation material which is the porosity object formed from the fine particles of at least a kind of compound chosen from the lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas, the oxide of alkali metal, and the oxide of alkaline earth metal, or the mixed-powder object which added the additive to these fine particles, and was fabricated in the form of the shape of the shape of a pellet and a sheet. As for the mean particle diameter of fine particles, at this time, it is desirable that it is 0.01 micrometers - 1.0 micrometers. Moreover, this porosity object may support both sides by the porous layer which consists of ceramics of multiple oxides, such as lithium aluminum NETO, and may be raising intensity.

[0042] A pellet-like carbon-dioxide-gas absorber can be obtained by fabricating by the pressure which is the grade in which a form does not collapse after carrying out uniform mixture of the fine particles of at least a kind of compound chosen from the lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas of 0.01 micrometers - 1.0 micrometers of mean particle diameters, the oxide of alkali metal, and the oxide of alkaline earth metal, or the mixed-powder object which added the additive to these fine particles as much as possible.

[0043] Moreover, the absorber of sheet-like carbon dioxide gas is created as follows, for example. First, with binders, such as solvents, such as the end of mixed powder the fine particles of at least a kind of compound chosen from the lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas of 0.01 micrometers - 1.0 micrometers of mean particle diameters, the oxide of alkali metal, and the oxide of alkaline earth metal, or the ceramics which becomes this powder from a multiple oxide was added, and toluene, a polyvinyl butyral, and dibutyl phthalate, wet blending is carried out and a slurry is prepared. Next, by the doctor blade method, it film-izes, heating degreasing is carried out, and a porosity object is formed. After an appropriate time, you may carry out melting sinking in of the carbonate of alkali metal or alkaline earth metal.

[0044] It is Li_2ZrO_3 as an absorber of the separation material 1 containing the carbon-dioxide-gas absorber of a carbon dioxide scrubber shown in drawing 1. When it is used, the carbon-dioxide-gas content gas of the temperature which is about 400 degrees C - 580 degrees C which the absorption reaction of the carbon dioxide gas shown above (1) produces is first supplied to passage 2. Then, ZrO_2 which the carbon-dioxide-gas absorption reaction of (1) arises with a carbon-dioxide-gas absorber and carbon dioxide gas, and is a resultant in the separation material 1 the field over the passage 2 of the separation material 1 (s) Li_2CO_3 It generates. On the other hand, it is a resultant when a gas with a temperature of 600 degrees C or more which the release reaction of the carbon dioxide gas shown in (2) produces is supplied to passage 3. ZrO_2 (s) Li_2CO_3 It will be heated in passage 3, the reaction of (2) will arise, and carbon dioxide gas will be emitted to passage 3. It is desirable to move the field of the separation material 1 which received passage 2 by meanses, such as the fluid bed, in the separation material 1 so that passage 3 may be received.

[0045] as a carbon-dioxide-gas absorber -- other absorbers 4, for example, Li_4ZrO , etc. -- the lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas -- The oxide of the alkali metal which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas, such as Li_2O , Na_2O , and K_2O When the oxide of the alkaline earth metal which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas, such as MgO and CaO , is used, in passage 2 What is necessary is to supply the carbon-dioxide-gas content gas of the temperature field which the absorption reaction of carbon dioxide gas produces, and just to supply the gas of the temperature field which the release reaction of carbon dioxide gas produces to passage 3 subsequently.

[0046] Moreover, when Li_2ZrO_3 is used as carbon-dioxide-gas separation material 1 of the carbon-dioxide-gas decollator shown in drawing 2, the carbon-dioxide-gas content gas of the temperature which is about 400 degrees C - 580 degrees C which the absorption reaction of the carbon dioxide gas shown above (1) produces is first supplied to passage 4. Then, ZrO_2 which the carbon-dioxide-gas absorption reaction of (1) arises with a carbon-dioxide-gas absorber and carbon dioxide gas in an absorber 1, and is a resultant (s) Li_2CO_3 It generates. Subsequently, supply of a carbon-dioxide-gas content gas is once stopped, and, subsequently to (2), passage 4 supplies a gas with a temperature of 600 degrees C or more which the release reaction of the carbon dioxide gas shown produces. ZrO_2 (s) It will be heated in passage 4, the reaction of (2) will arise, and Li_2CO_3 will emit carbon dioxide gas to passage 4.

[0047] as a carbon-dioxide-gas absorber -- other absorbers 4, for example, Li, ZrO₄ etc. -- the lithiation zirconia which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas -- The oxide of the alkali metal which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas, such as Li₂ O, Na₂ O, and K₂ O When the oxide of the alkaline earth metal which generates a carbonate by the reaction with carbon dioxide gas, such as MgO and CaO, is used, in passage 4 What is necessary is to supply the carbon-dioxide-gas content gas of the temperature field which the absorption reaction of carbon dioxide gas produces, to once stop supply of a carbon-dioxide-gas content gas, and just to supply the gas of the temperature field which the release reaction of carbon dioxide gas produces subsequently to passage 4 subsequently.

[0048] If the absorber of the carbon dioxide gas of invention of the 2nd of this invention is used as an absorber of the carbon dioxide gas of the 1st invention of this invention, since a carbon-dioxide-elimination reaction will be performed at temperature higher than a carbon-dioxide-gas absorption reaction, the concentration carbon dioxide gas of temperature higher than the temperature of the supplied exhaust gas is recoverable. Therefore, this concentration carbon dioxide gas can be used for the use for which supply of hot carbon dioxide gas is needed. For example, the separation method of carbon dioxide gas is used using the absorber of the carbon dioxide gas of invention of the 2nd of this invention suitable for recycling of the carbon dioxide gas in the exhaust gas in a fused carbonate fuel cell as shown in drawing 3 as an absorber of the carbon dioxide gas of the 1st invention of this invention.

[0049] The schematic diagram of the fused carbonate fuel cell power generation system which had a carbon-dioxide-gas decollator in drawing 3 is shown. For an anode and 12, as for a reformer and 14, in drawing 3, a cathode and 13 are [11 / a shift converter and 15] carbon-dioxide-gas decollators. The exhaust gas which occurs with an anode 11 is sent to a shift converter 14. A shift converter is the reactor which is going to obtain hydrogen from the carbon monoxide in exhaust gas using $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (water gas shift reaction). Then, it is sent to a carbon-dioxide-gas decollator, and exhaust gas separates only carbon dioxide gas, and supplies the separated carbon dioxide gas to a cathode again. When collecting the carbon dioxide gas produced with an anode (fuel electrode) and supplying a cathode (air pole) side subsequently, the carbon dioxide gas supplied to a cathode (air pole) side needs to be near 650 degree C. Here, if the separation method of carbon dioxide gas of having used the recovery material of the carbon dioxide gas of invention of the 2nd of this invention for the carbon-dioxide-gas decollator as an absorber of the carbon dioxide gas of the 1st invention of this invention is applied, since concentration carbon dioxide gas 600 degrees C or more will be obtained, it becomes large saving of the energy needed for heating of carbon dioxide gas etc.

[0050] According to invention of the 1st of this invention, control of the pressure of the exhaust gas which supplies a temperature gradient as driving force since carbon dioxide gas is separable, and the collected carbon dioxide gas is unnecessary, and since carbon dioxide gas is separable by controlling only a temperature gradient, separation of carbon dioxide gas is easily possible.

[0051] According to invention of the 2nd of this invention, carbon dioxide gas is separable efficient out of the hot exhaust gas exceeding 500 degrees C. Moreover, if the absorber of the carbon dioxide gas of invention of the 2nd of this invention is used as an absorber of the carbon dioxide gas of the 1st invention of this invention, carbon dioxide gas is separable efficient out of the hot exhaust gas exceeding 500 degrees C, and since the carbon dioxide gas by which separation recovery was carried out is an elevated temperature, if it is used for the use for which supply of hot carbon dioxide gas is needed, saving of energy of it will be attained.

[0052]

[Example]

(Example 1) Li₂ ZrO₃ of 1 micrometer of mean particle diameters as a carbon-dioxide-gas absorber With alumina balls, 38g of powder of 1 micrometer of mean particle diameters which consists of a mixed carbonate which serves as 153.1g of powder from Li₂ CO₃ 62mol % and K₂ CO₃ 38mol % was put into the pot, and it was blended dryly for 1 hour. This end of mixed powder was put in and compressed into metal mold after that, and it considered as the Plastic solid with a thickness of about 1mm. The whole contains the mixed carbonate 19.9% of the weight.

[0053] It has arranged as carbon-dioxide-gas separation material to the equipment which shows this Plastic solid to drawing 2, and the separation experiment of carbon dioxide gas was conducted. In drawing 2, 1 is the separation material of carbon dioxide gas, and 4 is gas passage. The carbon-dioxide-gas segregant is prepared in the gas passage 4 It is 550-degree C CO₂ to the gas passage 4. : 20%, N₂ : 46%, CO:10%, H₂ : 12%, H₂ 650-degree-CCO₂ of the after that which passed 224l. (reference condition conversion) of gas which consists of O:12%, and was contacted for 1 hour : 50%, N₂ : 16%, CO:10%, H₂ : Gas 224l. (reference condition conversion) which consists of 12% and H₂ O:12% was passed to the gas passage 4. Then, CO₂ of the gas of the gas passage 4 It is CO₂ when concentration was measured. Concentration rose to 54.1%.

[0054] (Example 1 of comparison) It is CO₂ to the film which consists of cellulose acetate. : 20%, N₂ : 46%, CO:20%, H₂ : When exposed into the 500-degree C gas which consists of 12% and H₂ O:12%, the transformation by heat arose on the film and separation of carbon dioxide gas was impossible.

[0055] (Example 2 of comparison) the carbon-dioxide-gas absorber of an example 1 -- replacing with -- gamma-

aluminum 2O3 from -- the separation experiment of carbon dioxide gas was conducted like the example 1 except having arranged the becoming Plastic solid CO2 of the gas of the gas passage 4 It is CO2 when concentration was measured. Concentration continues being 50.0%.

[0056] (Example 2) Li2 ZrO3 of 1micro of mean particle diameters as a carbon-dioxide-gas absorber Wet blending of the particle was carried out with toluene, a polyvinyl butyral, and dibutyl phtalate for 20 hours, and the slurry was prepared and it considered as the film of about 2mm in thickness, and about 55% of porosity by the doctor blade method. Thus, obtained Li2 ZrO3 It is Li2 ZrO3 at a mol ratio about the mixed carbonate which arranges the film by the particle to a stainless steel pipe wall with a length [the bore of 10cm and length] of 100cm, carries out heating degreasing and becomes after an appropriate time from Li2 CO3 62mol % and K2 CO3 38mol %. It received and carried out melting sinking in 10%.

[0057] Then, it has arranged in the center section of the absorption cylinder containers 22 and 23 which show this sinking-in object to drawing 3 , and the carbon-dioxide-gas content gas entrance 23, 23', the recovery gas inlet 25, 25', the gas outlet 24, 24', the recovery gas outlet 26, and 26' were installed. Operation of bulb 27, 27', 28, and 28' changed the gas passageway.

(1) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO2 20%, and Air80% was first supplied at the rate of per minute 5 L to the absorption cylinder container 2 for 10 hours. And CO2 5% and Air95% of gas was obtained. In the meantime, gas was not supplied to the absorption cylinder container 22.

(2) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO2 20%, and Air80% to the absorption cylinder container 22 by bulb operation was supplied at the rate of per minute 5 L for 10 hours. And CO2 5% and Air95% of gas was obtained. In the meantime, to the absorption cylinder container 21, gas was supplied at the rate of per minute 5 L from 650 degrees C, CO2 50%, and Air50% for 10 hours. And CO2 65% and Air35% of gas was obtained.

(3) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO2 20%, and Air80% to the absorption cylinder container 21 by bulb operation was supplied at the rate of per minute 5 L for 10 hours. CO2 5% and Air95% of gas was obtained. In the meantime, to the absorption cylinder container 22, gas was supplied at the rate of per minute 5 L from 650 degrees C, CO2 50%, and Air50% for 10 hours. And CO2 65% and Air35% of gas was obtained.

[0058] According to the above operation, as shown in drawing 6 , the gas which should absorb carbon dioxide gas can be continuously supplied and processed in the hot state, and processing of the carbon-dioxide-gas content gas in the energy plant generated continuously essentially is attained.

[0059] (Example 3) Li2 ZrO3 of 1micro of mean particle diameters as a carbon-dioxide-gas absorber Wet blending of the particle was carried out with toluene, a polyvinyl butyral, and dibutyl phtalate for 20 hours, and the slurry was prepared and it considered as the film of about 2mm in thickness, and about 55% of porosity by the doctor blade method. Thus, obtained Li2 ZrO3 It is Li2 ZrO3 at a mol ratio about the mixed carbonate which arranges the film by the particle to a stainless steel pipe wall with a length [the bore of 10cm and length] of 200cm, carries out heating degreasing and becomes after an appropriate time from Li2 CO3 62mol % and K2 CO3 3 mol8%. It received and carried out melting sinking in 10%.

[0060] Then, it has arranged in the center section of the absorption cylinder container which shows this sinking-in object to drawing 2 , and a gas inlet and two gas outlets were installed, respectively.

(1) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO2 20%, and Air80% was first supplied at the rate of per minute 10 L to the absorption cylinder container for 10 hours. And CO2 5% and Air95% of gas was obtained.

(2) The gas which consists of one atmospheric pressure, 650 degrees C, CO250%, and Air50% to an absorption cylinder container by bulb operation was supplied at the rate of per minute 10 L for 10 hours. And CO2 65% and Air35% of gas was obtained.

(3) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO220%, and Air80% to an absorption cylinder container by bulb operation was supplied at the rate of per minute 10 L for 10 hours. And CO2 5% and Air95% of gas was obtained.

According to the above operation, it was continuously [what can make twice the flow rate of the gas which should absorb carbon dioxide gas as shown in drawing 6] unabsorbable.

[0061] (Examples 4-7) Li2 ZrO3 of 1micro of mean particle diameters Wet blending of the particle was carried out with toluene, a polyvinyl butyral, and dibutyl phtalate for 20 hours, and the slurry was prepared and it considered as the film with a thickness of about 2mm by the doctor blade method. Thus, obtained Li2 ZrO3 It is Li2 ZrO3 about the carbonate which arranges the film by the particle to a stainless steel pipe wall with a length [the bore of 10cm and length] of 100cm, carries out heating degreasing, uses as the porosity object of about 55% of porosity after an appropriate time, and is shown in Table 1. It received and carried out heating sinking in.

[0062]

[Table 1]

	炭酸塩添加量 (比はmol比)	添加量 (mol%)	主たる分選材が10%剥離 するまでの繰り返し回数
実施例4	Li ₂ CO ₃ 62%/K ₂ CO ₃ 38%	5	167
実施例5	Li ₂ CO ₃ 62%/K ₂ CO ₃ 38%	10	195
実施例6	Li ₂ CO ₃ 50%/Na ₂ CO ₃ 50%	10	244
実施例7	—	0	31

[0063] Then, it has arranged in the absorption cylinder container 22 and 23 center sections which show this sinking-in object to drawing 3, and the carbon-dioxide-gas content gas entrance 23, 23' recovery gas inlet 25, 25', the gas outlet 24, 24', the recovery gas outlet 26, and 26' were installed. Operation of bulb 27, 27', 28, and 28' changed the gas passageway.

(1) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO₂ 20%, and Air80% was first supplied at the rate of per minute 5 L to the absorption cylinder container 21 for 10 hours. And CO₂5% and Air95% of gas was obtained. In the meantime, gas was not supplied to the absorption cylinder container 22.

(2) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO₂ 20%, and Air80% to the absorption cylinder container 22 by bulb operation was supplied at the rate of per minute 5 L for 10 hours. And CO₂ 5% and Air95% of gas was obtained. In the meantime, to the absorption cylinder container 21, gas was supplied at the rate of per minute 5 L from 650 degrees C, CO₂ 50%, and Air50% for 10 hours. And CO₂ 65% and Air35% of gas was obtained.

(3) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO₂ 20%, and Air80% to the absorption cylinder container 21 by bulb operation was supplied at the rate of per minute 5 L for 10 hours. CO₂ 5% and Air95% of gas was obtained. In the meantime, to the absorption cylinder container 22, gas was supplied at the rate of per minute 5 L from 650 degrees C, CO₂ 50%, and Air50% for 10 hours. And CO₂ 65% and Air35% of gas was obtained.

[0064] Li₂ ZrO₃ which the above operation is repeated and is a main carbon-dioxide-gas absorber The number of time: until 10% of a weight exfoliates from an absorption cylinder was written together to Table 1. When a mixed alkali-metal carbonate is added, it turns out that a life is improved repeatedly.

[0065] (Examples 8-12) Li₂ ZrO₃ of 1micro of mean particle diameters as a carbon-dioxide-gas absorber It added at a rate which shows gamma-lithium aluminum NETO with a particle size of about 0.4-1.0micro in Table 1, and wet blending was carried out with a polyvinyl butyral and dibutyl phthalate for 20 hours, and the slurry was prepared and it considered as the film with a thickness of about 2mm by the doctor blade method. Thus, the obtained film is arranged to a stainless steel pipe wall with a length [the bore of 10cm and length] of 100cm, and heating degreasing is carried out, and it considers as the porosity object of about 55% of porosity after an appropriate time, and is Li₂ ZrO₃ about a carbonate. It carried out heating sinking in as it received and was shown in Table 2.

[0066]

[Table 2]

	添加量 (wt%)	炭酸塩添加量 (Li ₂ ZrO ₃ に 対する mol%)	1000時間経過後の 処理後炭酸ガス濃度 (%)	1000時間経過後の 多孔質体残存率 (%)
実施例8	15	—	7	85
実施例9	20	—	6	87
実施例10	25	—	6	89
実施例11	25	10	5	99
実施例12	—	—	11	81

[0067] Then, it has arranged in the center section of the absorption cylinder container which shows this sinking-in object to drawing 3, and the carbon-dioxide-gas content gas entrance 23, 23', the recovery gas inlet 25, 25', the gas outlet 24, 24', the recovery gas outlet 26, and two 26' were installed, respectively. As shown in drawing 1, two (second

(first)) absorption cylinder containers are prepared, and bulb 27, 27', 28, and 28' operation changed the gas passageway

(1) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO2 20%, and Air80% was first supplied at the rate of per minute 2.5 L to the absorption cylinder container 21 for 10 hours. And CO2 5% and Air95% of gas was obtained. In the meantime, gas was not supplied to the absorption cylinder container 22.

(2) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO2 20%, and Air80% to the absorption cylinder container 22 by bulb operation was supplied at the rate of per minute 2.5 L for 10 hours. And CO2 5% and Air95% of gas was obtained. In the meantime, to the absorption cylinder container 21, gas was supplied at the rate of per minute 2.5 L from 650 degrees C, CO2 50%, and Air50% for 10 hours. And CO2 65% and Air35% of gas was obtained. (3) The gas which consists of one atmospheric pressure, 550 degrees C, CO2 20%, and Air80% to the absorption cylinder container 21 by bulb operation was supplied at the rate of per minute 2.5 L for 10 hours. CO2 5% and Air95% of gas was obtained. In the meantime, to the absorption cylinder container 22, gas was supplied at the rate of per minute 2.5 L from 650 degrees C, CO2 50%, and Air50% for 10 hours. And CO2 65% and Air35% of gas was obtained.

[0068] CO2 at the time of supplying gas at the rate of per minute 5 L temporarily from Air50% 650 degrees C and 50% repeatedly until 1000 hours passed the above operation Composition was written together to Table 2. Moreover, it cooled to the room temperature after that, the weight of the porosity object which remained was measured, it asked for the survival rate, and the result was also written together to Table 2. When lithium aluminum NETO is added, even if a repeat life passes for a long time, it turns out that absorption of prompt carbon dioxide gas is secured.

[0069]

[Effect of the Invention] As stated above, according to this invention, the separation method of the carbon dioxide gas which can perform separation of carbon dioxide gas having no pressure control and easily can be offered. Moreover, according to this invention, it can become possible to separate direct carbon dioxide gas out of hot exhaust gas, and carbon dioxide gas can be separated with few energy out of hot exhaust gas.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-99214

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/62			B 0 1 D 53/34	1 3 5 Z
53/14			53/14	A
B 0 1 J 20/04			B 0 1 J 20/04	C

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-31531

(22) 出願日 平成8年(1996)2月20日

(31) 優先権主張番号 特願平7-196311

(32) 優先日 平7(1995)8月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 中川 和明

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 大図 秀行

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 赤坂 芳浩

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 外川 英明

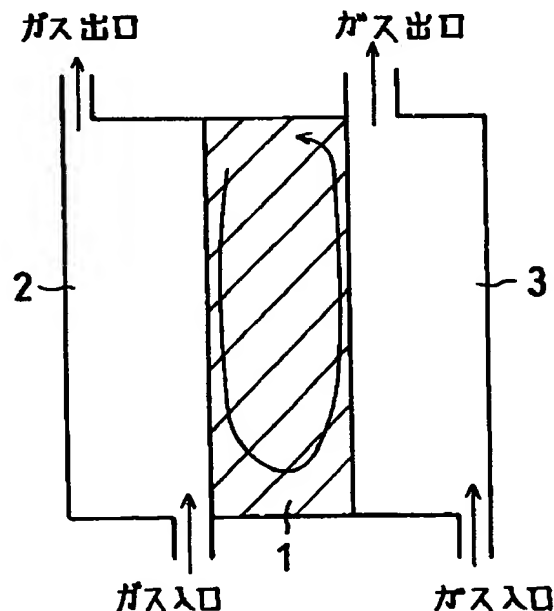
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸ガスの分離方法及び炭酸ガス吸収材

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、本発明は圧力制御なしで容易に炭酸ガスの分離ができる炭酸ガスの分離方法及び本発明は高温の排ガス中から炭酸ガスの分離をすることが可能な炭酸ガスの吸収材を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 本発明は、温度差を駆動源として炭酸ガスの分離を行う炭酸ガスの分離方法、及び炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する化合物からなる炭酸ガスの吸収材である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】特定温度領域で炭酸ガス吸収反応が生じ、かつ前記特定温度領域より高温の温度領域で炭酸ガス放出反応が生じる炭酸ガス吸収材と、炭酸ガスを含む気体を、前記特定温度領域において接触させ炭酸ガス吸収材に炭酸ガスを吸収させる工程と：前記特定温度範囲より高温の温度領域で炭酸ガス吸収材から炭酸ガスを放出させる工程からなる炭酸ガスの分離方法。

【請求項2】特定温度領域で炭酸ガス吸収反応が生じ、かつ前記特定温度領域より高温の温度領域では炭酸放出反応が生じる炭酸ガス吸収材が、炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、及びアルカリ土類金属の酸化物、から選ばれる少なくとも一種の化合物からなることを特徴とする請求項1記載の炭酸ガスの分離方法。

【請求項3】リチウム化ジルコニアからなる炭酸ガス吸収材にアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩のうちの少なくとも一種をさらに添加したことを特徴とする請求項1記載の炭酸ガスの分離方法。

【請求項4】リチウム化ジルコニアからなる炭酸ガス吸収材にリチウムアルミネートもしくはリチウムタンタレートを追加したことを特徴とする請求項1記載の炭酸ガス分離方法。

【請求項5】炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、及びアルカリ土類金属の酸化物、から選ばれる少なくとも一種の化合物からなることを特徴とする炭酸ガス吸収材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は、炭化水素を主成分とする燃料を利用するエネルギープラントや化学プラント等から発生する排出ガス中から炭酸ガスを分離回収する炭酸ガスの分離方法及び炭酸ガス吸収材に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境保全の観点から大気中に放出される炭酸ガス濃度の増加が問題となり、ガスタービンや燃料電池等、炭化水素を主成分とする燃料を利用するエネルギープラントや化学プラント等の排出ガスから炭酸ガスを回収してリサイクルする、あるいは無害化処理する等の試みがなされている。

【0003】例えば、石川島播磨技報 第34巻 第2号 p. 83-p. 92には燃料電池の排出ガスから電極反応生成物である炭酸ガスを回収し、これを再使用する溶融炭酸塩燃料電池システムが開示されている。

【0004】すなわち、溶融炭酸塩型燃料電池においては図4の(5)、(6)式に示す電極反応が生じるが、この溶融炭酸塩燃料電池システムは図4の矢印で示したようにアノード(燃料極)で生じる炭酸ガスを回収し、次いでカソード(空気極)側へ供給することにより再利

用するものである。

【0005】しかしながら、通常溶融炭酸塩型燃料電池においては、この炭酸ガスの他にも水蒸気、水素、一酸化炭素、メタン等を含む混合ガスが排ガスとして発生するから、この混合ガスから炭酸ガスを分離して回収する必要がある。

【0006】このような排ガス中から炭酸ガスを分離する方法としては、アルカノールアミン系溶媒を利用した吸収液法、酢酸セルロース膜等を使用した膜分離法などが知られている。

【0007】これらの方法は、分離膜を介してガスの供給側と補集側に圧力差をつけ、補集側に炭酸ガスのみを透過させて補集する方法であり、圧力を制御するための設備等が必要となり、幅広い利用が妨げられる原因となっていた。

【0008】また、これらの方法に使用される膜や溶媒などの材料の耐熱性の限界から、いずれの方法でも導入する排ガスの温度が約200℃以下である必要がある。したがって約600℃の排ガスを排出する溶融炭酸塩型燃料電池等、高温の排ガスを排出するシステムにおいては炭酸ガスを分離するために、熱交換などによって排ガスを冷却する工程が必要となり、結果的には炭酸ガス分離のために消費するエネルギーが大きくなってしまい、幅広い利用が妨げられていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、本発明は圧力制御なしで容易に炭酸ガスの分解ができる炭酸ガスの分離方法を提供するものである。また、本発明は高温の排ガス中から冷却工程なしで炭酸ガスの分離をすることが可能な炭酸ガスの吸収材を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、特定温度領域で炭酸ガス吸収反応が生じ、かつ前記特定温度領域より高温の温度領域で炭酸ガス放出反応が生じる炭酸ガス吸収材と、炭酸ガス含有気体を、前記特定温度領域において接触させ炭酸ガス吸収材に炭酸ガスを吸収させる工程と：前記特定温度範囲より高温の温度領域で炭酸ガス吸収材から炭酸ガスを放出させる工程からなる炭酸ガスの分離方法である。

【0011】本発明にかかる炭酸ガスを含有気体とは炭化水素を主成分とする燃料を利用するエネルギープラントや化学プラント等から発生する炭酸ガスを含む排出ガスが挙げられる。

【0012】また、本発明の第2の発明は、炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、及びアルカリ土類金属の酸化物、から選ばれる少なくとも一種の化合物からなることを特徴とする炭酸ガス吸収材である。

【0013】以下に図面を用いて本発明の第1の発明を

具体的に説明する。図1は本発明の第1の発明の一実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図である。

【0014】図1において、1は炭酸ガス吸収材を含有する炭酸ガス分離材、3は回収すべき炭酸ガス含有気体の流路であり、3は回収された炭酸ガスの流路である。流路2と流路3は分離材1を介してそれぞれ逆の面に設けられている。炭酸ガス分離材はシート状かあるいはペレット状の形状のものでよい。まず、流路2に上記

(1)に示される炭酸ガスの吸収反応が生じる温度領域の炭酸ガス含有気体を供給する。そこで分離材1の流路2に対する面では、炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって炭酸ガス吸収反応が生じ、分離材1では反応生成物が生成する。一方、流路3には(2)に示される炭酸ガスの放出反応が生じる温度領域の任意のガスを供給する。しかるに反応生成物は分離材1の流路3に面する側に移動し、分離材1の流路3に対する面では、反応生成物からの炭酸ガスの放出反応が生じ、炭酸ガスのみを流路3に放出させるものである。反応生成物の分離材1の流路3に面する側への移動を促進するために流動床などの手段を用いることが好ましい。

【0015】また、図2は本発明の第1の発明の別の実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図である。図2において、1は炭酸ガス吸収材を含有する炭酸ガス分離材、4は気体流路である。分離材1は気体流路4内に設けられている。炭酸ガス分離材はシート状かあるいはペレット状のものでよい。流路4に炭酸ガスの吸収反応が生じる温度領域の炭酸ガス含有気体を供給すると、分離材1の流路4に対する面では、炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって炭酸ガスの吸収反応が生じ、反応生成物が生成する。次に炭酸ガス含有気体の供給を止め、しかる後に炭酸ガスの放出反応が生じる温度領域の任意のガスを供給すると、反応生成物から炭酸ガスの放出反応が生じ、炭酸ガスの濃縮ガスを流路4に放出させることができる。

【0016】また、図3は本発明の第1の発明である別の実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図である。図3において21、22は炭酸ガス吸収筒である。炭酸ガス吸収筒21、22はそれぞれ内部に炭酸ガス吸収材を含有する炭酸ガス分離材1、1'、気体流路4、4'をそなえ、また炭酸ガス含有気体入口23、23'、気体出口24、24'、回収ガス入口25、25'、回収ガス出口26、26'を備えている。

【0017】炭酸ガス吸収筒21、22における炭酸ガス含有気体入口23と23'はそれぞれ配管Aに接続されバルブ27、27'によってそのガス流路が切り換えられる構造となっている。

【0018】炭酸ガス吸収筒21、22における回収ガス入口25、25'も同様にそれぞれ配管Bに接続され、バルブ28、28'によってガス流路が切り換えられる構造となっている。

【0019】まず、バルブ27を開け、バルブ27'を閉じ、配管Aを通じて炭酸ガス含有気体入口23より炭酸ガス吸収筒21の流路4へ炭酸ガスの吸収反応が生じる温度の炭酸ガス含有気体を供給する。このときバルブ28は閉じられている。

【0020】炭酸ガス吸収筒21の分離材1では炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって炭酸ガスの吸収反応が生じ、反応生成物が生成する。炭酸ガスが吸収された後の残ガスは気体出口24から外部に排出される。(動作1)

吸収筒21の分離材1において一定量まで炭酸ガスの吸収反応を生じさせた後、バルブ27を閉じ、バルブ28を開け配管Bを通じて回収ガス入口25より炭酸ガス吸収筒21の流路4へ炭酸ガスの放出反応が生じる温度の任意のガスを供給する。すると分離材1における反応生成物から炭酸ガスの放出反応が生じ、炭酸ガスが濃縮されたガスが回収ガス出口26から外部に放出される。

(動作2)

一方このように炭酸ガス吸収筒21において炭酸ガス放出反応を生じさせて炭酸ガスが濃縮された回収ガスを得ている間、バルブ27'を開け、配管Aより炭酸ガス吸収筒22の流路4'に炭酸ガス吸収反応が生じる温度の炭酸ガス含有ガスを供給する。炭酸ガス吸収筒22の分離材では炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって炭酸ガスの吸収反応が生じ、反応生成物が生成する。炭酸ガスが吸収された後の残ガスは気体出口24'から外部に排出される。(動作3)

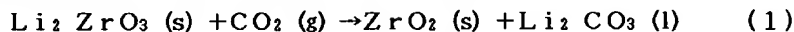
炭酸ガス吸収筒22の分離材1において一定量まで炭酸ガスの吸収反応を生じさせた後、バルブ27'を閉じ、バルブ28'を開け配管Bを通じて回収ガス入口25より炭酸ガス吸収筒21の流路4へ炭酸ガスの放出反応が生じる温度の任意のガスを供給する。すると分離材1における反応生成物から炭酸ガスの放出反応が生じ、炭酸ガスが濃縮されたガスが回収ガス出口26'から外部に放出される。(動作4)

次に以上の動作1～動作4を繰り返すことにより連続的に炭酸ガス含有気体から炭酸ガスの回収がなされる。すなわち、炭酸ガス吸収筒21で炭酸ガス含有気体から炭酸ガスを回収している間、炭酸ガス吸収筒22で炭酸ガスを回収ガスに放出させる。次に炭酸ガス吸収筒21で炭酸ガスを回収ガスに放出させている間に、炭酸ガス吸収筒21で炭酸ガス含有気体から炭酸ガスを回収する。この操作を繰り返して行うものである。この操作の繰り返しはそれぞれの気体の入口のバルブの操作によって実現することができる。

【0021】前記炭酸ガス吸収筒の数は2に限定するものではなく、必要に応じて2以上の複数とすることができる。このように、複数個の、特定温度領域で炭酸ガスとの吸収反応が生じ、かつ前記特定温度領域より高温の温度領域で炭酸ガスの放出反応が生じる炭酸ガス吸収材

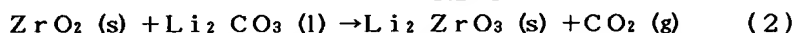
と、炭酸ガス含有ガス入口及びガス出口を備えた容器に対し、炭酸ガス含有ガスを順次供給して炭酸ガスの回収させることにより、連続的に炭酸ガスの回収を行うことができる。

【0022】本発明の第1の発明で使用される特定温度領域で炭酸ガス吸収反応が生じ、かつ前記特定温度領域より高温の温度領域で炭酸ガス放出反応が生じる炭酸ガス吸収材としては、本発明の第2の発明である炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニ*



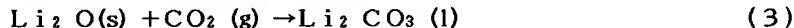
【0025】

※ ※【化2】



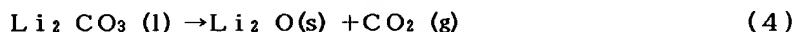
ここで(1)は400℃～580℃の温度で生じるため、400℃～580℃の温度の炭酸ガス含有気体から選択的に炭酸ガスを吸収し、液体と固体からなる反応生成物を生成する。また(2)の反応は600℃以上の温度条件下で生じるため、前記(1)の反応にて生成した反応生成物を600℃以上の温度条件下におくことにより炭酸ガスを放出させることができる。

【0026】また Li_4ZrO_4 もほぼ同様の温度条件下で炭酸ガスの吸収反応により、 $\text{ZrO}_2(\text{s})$ と $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{l})$ が生成し、またその反応生成物から炭酸ガスの放出反応を生じる。炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する上述のリチウム化ジルコニアは炭酸ガスの吸収★



【0029】

☆ ☆【化4】



ここで(3)は700℃～1000℃の温度で生じるため、700℃～1000℃の温度の炭酸ガス含有気体から選択的に炭酸ガスを吸収し、液体と固体からなる反応生成物を生成する。また(4)の反応は1100℃以上の温度条件下で生じるため、前記(3)の反応にて生成した反応生成物を1100℃以上の温度条件下におくことにより炭酸ガスを放出させることができる。

【0030】 Na_2O は、700℃～1700℃の温度で炭酸ガスの吸収反応を生じるため700℃以上1700℃未満の温度の炭酸ガス含有気体から選択的に炭酸ガスを吸収し、液体と固体からなる反応生成物を生成する。また1800℃以上で反応生成物からの炭酸ガス放出反応が生じるため、1800℃以上の温度条件下におくことにより炭酸ガスを放出させることができる。

【0031】 MgO は、300℃～400℃の温度で炭酸ガスの吸収反応を生じるため300℃以上400℃未満の温度の炭酸ガス含有気体から選択的に炭酸ガスを吸収し、反応生成物を生成する。また400℃以上で反応生成物からの炭酸ガス放出反応が生じるため、400℃以上の温度条件下におくことにより炭酸ガスを放出させることができる。

【0032】 CaO は、600℃～800℃の温度で炭酸ガスの吸収反応を生じるため600℃以上800℃未◆50

*ア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物から選ばれる少なくとも一種の化合物が挙げられる。

【0023】炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニアとしては Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4 などが挙げられる。例えば、 Li_2ZrO_3 は以下の(1)の反応にて炭酸ガスを吸収し、(2)の反応で炭酸ガスを放出する。

【0024】

【化1】

★反応(1)及び放出反応(2)の前後で常に固体の化合物が存在することになるため、吸収反応(1)及び放出反応(2)による状態変化が小さいため、反応の可逆性が高く、繰り返し利用に適している。

【0027】炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ金属の酸化物としては、 Li_2O 、 Na_2O が挙げられる。また炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ土類金属の酸化物としては、 MgO 、 CaO が挙げられる。 Li_2O は以下の(3)の反応にて炭酸ガスを吸収し、(4)の反応で炭酸ガスを放出する。

【0028】

【化3】

◆満の温度の炭酸ガス含有気体から選択的に炭酸ガスを吸収し、液体と固体からなる反応生成物を生成する。また600℃以上で反応生成物からの炭酸ガス放出反応が生じるため、800℃以上の温度条件下におくことにより炭酸ガスを放出させることができる。

【0033】上記炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物から選ばれる少なくとも一種の化合物からなる吸収材はそれぞれ単独で用いてもよいし、各種添加物を添加した状態であってもよい。

【0034】添加物としては Li_2CO_3 、 K_2CO_3 等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩が挙げられる。アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩と混合して用いることにより炭酸ガスの吸収を促進するとともに吸収、放出反応による形態変化の影響をできる限り小さくすることができるため添加することが好ましい。アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩は、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも一種の5～25mol %添加することが望ましい。特に好ましくは炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニアに対し、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩を添加したものである。

【0035】リチウム化ジルコニアは炭酸ガスの吸収、放出反応による形態変化が少なくそのため反応の可逆性が高く、くり返し利用に適している点で好ましいが、さらに上記炭酸塩を添加すると、該炭酸塩が Li_2ZrO_3 粒子からなる多孔質体の細孔内に保持され、前記

(1)、(2)式に基づく炭酸ガスの吸収・放出反応に伴う体積変化を低減させる。このため多孔質構造を長期間保持させることができる。すなわちこの作用によりくり返し利用する際に Li_2ZrO_3 粒子が剥離、飛散し、ガスと共に運び去られるという現象を防止することができる。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩は、リチウム化ジルコニア(Li_2ZrO_3)に対し、3~25mol%添加することが好ましい。3mol%以下では多孔質体構造保持の効果が十分ではなく、また15mol%以上では炭酸ガス吸収反応に伴って生成する炭酸リチウムを保持する細孔の確保が困難となる。より好ましくは5~15mol%である。また炭酸ガスの吸収材として、リチウム化ジルコニアを使用する際は Li_2CO_3 と K_2CO_3 を50:50~70:30(mol比)の混合比で混合した混合炭酸塩を用いることが望ましい。

【0036】また、別の添加剤として炭酸ガスの吸収材に、炭酸ガス吸収材の支持体として作用するリチウムアルミネートもしくはリチウムタンタレートなどの複合酸化物からなるセラミックスの粉体をさらに添加してもよい。この粉体は炭酸塩に対して安定であるため、炭酸ガス吸収材の支持体として適している。

【0037】リチウムアルミネートとしては、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 、 $\beta\text{-LiAlO}_2$ 、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。リチウムタンタレートとしては LiTaO_3 、 Li_3TaO_4 が挙げられる。

【0038】特に好ましくは、炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニアに対し、リチウムアルミネートもしくはリチウムタンタレートを添加したものである。

【0039】添加されるリチウムアルミネートもしくはリチウムタンタレートは Li_2ZrO_3 粒子と均一に混合されることにより Li_2ZrO_3 粒子の間に配置され、前記反応式(1)(2)に基づく炭酸ガスの吸収・放出反応に伴い高温環境に曝されることによって進行する Li_2ZrO_3 粒子の合体・成長挙動を低減し、多孔質構造を安定的に維持しようとするものである。リチウムアルミネートもしくはリチウムタンタレートは前記高温環境において化学的に安定に存在できる。この効果により、 Li_2ZrO_3 粒子が多孔質構造から剥離・飛散しガスと共に運び去られるという現象を防止することができ、また Li_2ZrO_3 粒子の比表面積を維持し、炭酸ガスの吸収・放出反応の速やかな進行を維持することができる。

【0040】好ましい添加量は、 Li_2ZrO_3 粒子に対し、13~36重量%程度であり、より好ましくは20~30重量%の範囲である。この理由は、13%以下では、粒子の合体・成長を抑制するための効果が十分でなく、また36%以上では粒子の合体・成長を抑制する効果の割に主たる炭酸ガス吸収材である Li_2ZrO_3 粒子の含有率が低下するデメリットの方が大きく、効率的ではないからである。

【0041】本発明の炭酸ガス吸収材は、炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物から選ばれる少なくとも一種の化合物の粉体、あるいはこの粉体に添加物を添加した混合粉体から形成した多孔質体であってペレット状あるいはシート状の形に成形した分離材の形で使用されることが好ましい。このとき粉体の平均粒径は $0.01\mu\text{m}$ ~ $1.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、この多孔質体は、リチウムアルミネートなどの複合酸化物のセラミックスからなる多孔質層で両面を支持し、強度を向上させていてもよい。

【0042】ペレット状の炭酸ガス吸収材は、平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ ~ $1.0\mu\text{m}$ の炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物から選ばれる少なくとも一種の化合物の粉体、またはこの粉体に添加物を添加した混合粉体をできるだけ均一混合した後、形が崩れない程度の圧力で成形することにより得ることができる。

【0043】また、シート状の炭酸ガスの吸収材は例えば次のように作成される。まず、平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ ~ $1.0\mu\text{m}$ の炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成する、リチウム化ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物から選ばれる少なくとも一種の化合物の粉体、あるいは、この粉末に複合酸化物からなるセラミックスを添加した混合粉末と、トルエンなどの溶媒、ポリビニルブチラール、フタル酸ジブチルなどのバインダーとともに湿式混合してスラリーを調合する。次にドクターブレード法によってフィルム化し、加熱脱脂して多孔質体を形成する。しかる後、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩を溶融含浸させてもよい。

【0044】図1に示す炭酸ガス吸収装置の炭酸ガス吸収材を含む分離材1の吸収材として Li_2ZrO_3 を使用した場合、まず、流路2に、上記(1)に示される炭酸ガスの吸収反応が生じる約 400°C ~ 580°C の温度の炭酸ガス含有気体を供給する。そこで分離材1の流路2に対する面では、炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって(1)の炭酸ガス吸収反応が生じ、分離材1では反応生成物である $\text{ZrO}_2(\text{s})$ 、 Li_2CO_3 が生成する。一方、流路3には(2)に示される炭酸ガスの放出反応が生じる 600°C 以上の温度の気体を供給すると、反応生

成物である。 $ZrO_2(s)$ と Li_2CO_3 は流路3において加熱され(2)の反応が生じ、炭酸ガスが流路3に放出されることになる。分離材1においては流動床等の手段により流路2に対していた分離材1の面を流路3に対するよう移動させることが好ましい。

【0045】炭酸ガス吸収材として、その他の吸収材、例えば Li_4ZrO_4 など炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニアや、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などの炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ金属の酸化物、 MgO 、 CaO などの炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ土類金属の酸化物を使用した場合も流路2には、炭酸ガスの吸収反応が生じる温度領域の炭酸ガス含有気体を供給し、次いで流路3には炭酸ガスの放出反応が生じる温度領域の気体を供給すればよい。

【0046】また、図2に示す炭酸ガス分離装置の炭酸ガス分離材1として Li_2ZrO_3 を使用した場合、まず、流路4に上記(1)に示される炭酸ガスの吸収反応が生じる約400℃～580℃の温度の炭酸ガス含有気体を供給する。そこで吸収材1では、炭酸ガス吸収材と炭酸ガスによって(1)の炭酸ガス吸収反応が生じ、反応生成物である $ZrO_2(s)$ 、 Li_2CO_3 が生成する。ついでいったん炭酸ガス含有気体の供給を止め、ついで流路4は(2)に示される炭酸ガスの放出反応が生じる600℃以上の温度の気体を供給する。 $ZrO_2(s)$ 、 Li_2CO_3 は流路4において加熱され(2)の反応が生じ、炭酸ガスを流路4に放出することになる。

【0047】炭酸ガス吸収材として、その他の吸収材、例えば Li_4ZrO_4 など炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニアや、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などの炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ金属の酸化物、 MgO 、 CaO などの炭酸ガスとの反応により炭酸塩を生成するアルカリ土類金属の酸化物を使用した場合も、流路4には、炭酸ガスの吸収反応が生じる温度領域の炭酸ガス含有気体を供給し、ついで、いったん炭酸ガス含有気体の供給を止め、ついで流路4に炭酸ガスの放出反応が生じる温度領域の気体を供給すればよい。

【0048】本発明の第1発明の炭酸ガスの吸収材として、本発明の第2の発明の炭酸ガスの吸収材を用いると、炭酸ガス放出反応が炭酸ガス吸収反応より高い温度で行なわれるため、供給された排ガスの温度よりも高い温度の濃縮炭酸ガスが回収できる。したがって、この濃縮炭酸ガスは高温の炭酸ガスの供給が必要とされる用途に使用することができる。例えば本発明の第1発明の炭酸ガスの吸収材として本発明の第2の発明の炭酸ガスの吸収材を用いて炭酸ガスの分離方法は、例えば、図3に示されるような溶融炭酸塩型燃料電池における排ガス中の炭酸ガスのリサイクルに好適に使用される。

【0049】図3に炭酸ガス分離装置をもった溶融炭酸

塩型燃料電池発電システムの概略図を示す。図3において11はアノード、12はカソード、13はリフォーマ、14はシフトコンバータ、15は炭酸ガス分離装置である。アノード11で発生する排ガスはシフトコンバータ14に送られる。シフトコンバータは、排ガス中の一酸化炭素から、 $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ (シフト反応)を利用して水素を得ようとする反応装置である。その後、排ガスは炭酸ガス分離装置に送られ炭酸ガスのみを分離し、分離された炭酸ガスを再びカソードに供給するというものである。アノード(燃料極)で生じる炭酸ガスを回収し、ついでカソード(空気極)側へ供給する場合、カソード(空気極)側へ供給する炭酸ガスは650℃付近である必要がある。ここで、炭酸ガス分離装置に本発明の第1発明の炭酸ガスの吸収材として本発明の第2の発明の炭酸ガスの回収材を用いた炭酸ガスの分離方法を適用すれば、600℃以上の濃縮炭酸ガスが得られるため、炭酸ガスの加熱などに必要とされるエネルギーの大幅な節約となる。

【0050】本発明の第1の発明によれば、炭酸ガスの分離を温度差を駆動力として行なうことができるため、供給する排ガス、及び回収された炭酸ガスの圧力の制御が不要で温度差のみを制御することにより炭酸ガスの分離が行なえるため容易に炭酸ガスの分離が可能である。

【0051】本発明の第2の発明によれば500℃を越える高温の排気ガスの中から高効率に炭酸ガスを分離することができる。また、本発明の第1発明の炭酸ガスの吸収材として、本発明の第2の発明の炭酸ガスの吸収材を用いると、500℃を越える高温の排気ガスの中から高効率に炭酸ガスを分離することができ、しかも、分離回収された炭酸ガスは高温であるため、高温の炭酸ガスの供給が必要とされる用途に使用すれば、エネルギーの節約が可能となる。

【0052】

【実施例】

(実施例1)炭酸ガス吸収材としての平均粒径1 μm の Li_2ZrO_3 粉末153.1gと、 Li_2CO_3 62mol%、 K_2CO_3 38mol%からなる混合炭酸塩からなる平均粒径1 μm の粉末38gをアルミナボールとともにボットにいれ1時間乾式混合した。その後この混合粉末を金型にいれ圧縮し厚さ約1mmの成形体とした。混合炭酸塩は全体の19.9重量%含有されている。

【0053】この成形体を図2に示す装置に炭酸ガス分離材として配置し、炭酸ガスの分離実験を行なった。図2において、1は炭酸ガスの分離材、4は気体流路である。炭酸ガス分離体は気体流路4内に設けられている。気体流路4に550℃の CO_2 : 20%、 N_2 : 46%、 CO : 10%、 H_2 : 12%、 H_2O : 12%とからなるガスを224l(標準状態換算)流し、1時間接触させた、その後650℃ CO_2 : 50%、 N_2 : 16%、 CO : 10%、 H_2 : 12%、 H_2O : 12%から

11

なるガス2241(標準状態換算)を気体流路4に流した。その後、気体流路4のガスのCO₂濃度を測定したところCO₂濃度が54.1%に上昇した。

【0054】(比較例1)酢酸セルロースからなる膜にCO₂:20%、N₂:46%、CO:20%、H₂:12%、H₂O:12%とからなる500℃のガス中にさらしたところ、膜に熱による変質が生じ、炭酸ガスの分離は不可能であった。

【0055】(比較例2)実施例1の炭酸ガス吸収材に代えて γ -Al₂O₃からなる成形体を配置した以外は、実施例1と同様に炭酸ガスの分離実験を行なった。気体流路4のガスのCO₂濃度を測定したところCO₂濃度が50.0%のままであった。

【0056】(実施例2)炭酸ガス吸収材としての平均粒径1 μ のLi₂ZrO₃粒子をトルエン、ポリビニルブチラール、フタル酸ジブチルと共に20時間湿式混合してスラリーを調合し、ドクターブレード法によって厚さ2mm程度、気孔率55%程度のフィルムとした。このようにして得たLi₂ZrO₃粒子によるフィルムを内径10cm・長さ100cmのステンレス管内壁に配置し、しかる後に加熱脱脂してLi₂CO₃62mol%、K₂CO₃38mol%からなる混合炭酸塩をmol比でLi₂ZrO₃に対して10%溶融含浸した。

【0057】この後、この含浸体を図3に示す吸収筒容器22、23の中央部に配置し、炭酸ガス含有気体入口23、23'、回収ガス入口25、25'、気体出口24、24'、回収ガス出口26、26'を設置した。バルブ27、27'、28、28'の操作によってガス流路を切り替えられるようにした。

(1) まず、吸収筒容器22に対して、1気圧、550℃、CO₂20%、Air80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂5%、Air95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に対してはガスを供給しなかった。

(2) バルブ操作によって、吸収筒容器22に対して、1気圧、550℃、CO₂20%、Air80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂5%、Air95%のガスを得た。この間、吸収筒容器21に対しては650℃、CO₂50%、Air50%からガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂65%、Air35%のガスを得た。

(3) バルブ操作によって、吸収筒容器21に対して、1気圧、550℃、CO₂20%、Air80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。CO₂5%、Air95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に対しては650℃、CO₂50%、Air50

12

%からガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂65%、Air35%のガスを得た。

【0058】以上の操作によれば、図6に示すように炭酸ガスを吸収すべきガスを高温のまま連続的に供給・処理することができ、本来的に連続的に発生するエネルギープラントにおける炭酸ガス含有ガスの処理が可能となる。

【0059】(実施例3)炭酸ガス吸収材としての平均粒径1 μ のLi₂ZrO₃粒子をトルエン、ポリビニルブチラール、フタル酸ジブチルと共に20時間湿式混合してスラリーを調合し、ドクターブレード法によって厚さ2mm程度、気孔率55%程度のフィルムとした。このようにして得たLi₂ZrO₃粒子によるフィルムを内径10cm・長さ200cmのステンレス管内壁に配置し、しかる後に加熱脱脂してLi₂CO₃62mol%、K₂CO₃38mol%からなる混合炭酸塩をmol比でLi₂ZrO₃に対して10%溶融含浸した。

【0060】この後、この含浸体を図2に示す吸収筒容器の中央部に配置し、ガス入口、ガス出口をそれぞれ2ヶ所設置した。

(1) まず、吸収筒容器に対して、1気圧、550℃、CO₂20%、Air80%から成るガスを毎分10Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂5%、Air95%のガスを得た。

(2) バルブ操作によって、吸収筒容器に対して、1気圧、650℃、CO₂50%、Air50%から成るガスを毎分10Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂65%、Air35%のガスを得た。

(3) バルブ操作によって、吸収筒容器に対して、1気圧、550℃、CO₂20%、Air80%から成るガスを毎分10Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂5%、Air95%のガスを得た。

以上の操作によれば、図6に示すように炭酸ガスを吸収すべきガスの流量を倍とすることができるものの連続的に吸収することは出来なかった。

【0061】(実施例4~7)平均粒径1 μ のLi₂ZrO₃粒子をトルエン、ポリビニルブチラール、フタル酸ジブチルと共に20時間湿式混合してスラリーを調合し、ドクターブレード法によって厚さ2mm程度のフィルムとした。このようにして得たLi₂ZrO₃粒子によるフィルムを内径10cm・長さ100cmのステンレス管内壁に配置し、しかる後に加熱脱脂して気孔率55%程度の多孔質体とし、表1に示す炭酸塩をLi₂ZrO₃に対して加熱含浸した。

【0062】

【表1】

13	炭酸塩種類 (比はmol比)	添加量 (mol%)	主たる分離材が10%剥離 するまでの繰り返し回数
実施例4	Li ₂ CO ₃ , 62%/Li ₂ CO ₃ , 38%	5	167
実施例5	Li ₂ CO ₃ , 62%/Li ₂ CO ₃ , 38%	10	195
実施例6	Li ₂ CO ₃ , 50%/Na ₂ CO ₃ , 50%	10	244
実施例7	—	0	31

【0063】この後、この含浸体を図3に示す吸収筒容器22、23中央部に配置し、炭酸ガス含有気体入口23、23' 回収ガス入口25、25'、気体出口24、24'、回収ガス出口26、26'を設置した。バルブ27、27'、28、28'の操作によってガス流路を切り替えられるようにした。

(1) まず、吸収筒容器21に対して、1気圧、550℃、CO₂ 20%、Air 80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂ 5%、Air 95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に

に対してはガスを供給しなかった。
(2) バルブ操作によって、吸収筒容器22に対して、1気圧、550℃、CO₂ 20%、Air 80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂ 5%、Air 95%のガスを得た。この間、吸収筒容器21に対しては650℃、CO₂ 50%、Air 50%からガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂ 65%、Air 35%のガスを得た。

(3) バルブ操作によって、吸収筒容器21に対して、1気圧、550℃、CO₂ 20%、Air 80%から成るガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。CO*

*2 5%、Air 95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に対しては650℃、CO₂ 50%、Air 50%からガスを毎分5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂ 65%、Air 35%のガスを得た。

【0064】以上の操作を繰り返し、主たる炭酸ガス吸収材であるLi₂ZrO₃の重量の10%が吸収筒から剥離するまでの回数を表1に併記した。混合アルカリ金属炭酸塩を添加した場合に繰り返し寿命が改善されることが判る。

【0065】(実施例8~12)炭酸ガス吸収材としての平均粒径1μのLi₂ZrO₃に粒径0.4~1.0μ程度のγ-リチウムアルミネートを表1に示す割合で添加し、ポリビニルブチラール、フタル酸ジブチルと共に20時間湿式混合してスラリーを調合し、ドクターブレード法によって厚さ2mm程度のフィルムとした。このようにして得たフィルムを内径10cm・長さ100cmのステンレス管内壁に配置し、しかる後に加熱脱脂して気孔率55%程度の多孔質体とし、炭酸塩をLi₂ZrO₃に対して表2に示すとおり加熱含浸した。

【0066】

【表2】

	添加量 (wt%)	炭酸塩添加量 (Li, ZrO ₃ に 対するmol%)	1000時間経過後の 処理後炭酸ガス濃度 (%)	1000時間経過後の 多孔質体残存率 (%)
実施例8	15	—	7	85
実施例9	20	—	6	87
実施例10	25	—	6	89
実施例11	25	10	5	99
実施例12	—	—	11	81

【0067】この後、この含浸体を図3に示す吸収筒容器の中央部に配置し、炭酸ガス含有気体入口23、23'、回収ガス入口25、25'、気体出口24、24'、回収ガス出口26、26'をそれぞれ2ヶ所設置した。図1に示すように吸収筒容器は(甲)(乙)2つ用意し、バルブ27、27'、28、28'操作によ

※てガス流路を切り替えられるようにした。

(1) まず、吸収筒容器21に対して、1気圧、550℃、CO₂ 20%、Air 80%から成るガスを毎分2.5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂ 5%、Air 95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に対してはガスを供給しなかった。

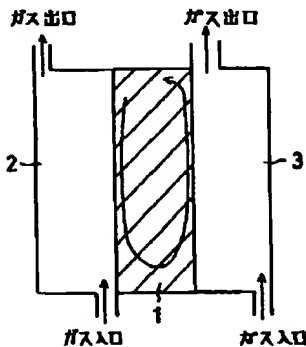
(2) バルブ操作によって、吸収筒容器22に対して、1気圧、550℃、CO₂ 20%、Air80%から成るガスを毎分2.5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂ 5%、Air95%のガスを得た。この間、吸収筒容器21に対しては650℃、CO₂ 50%、Air50%からガスを毎分2.5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂ 65%、Air35%のガスを得た。(3) バルブ操作によって、吸収筒容器21に対して、1気圧、550℃、CO₂ 20%、Air80%から成るガスを毎分2.5Lの速度で10時間供給した。CO₂ 5%、Air95%のガスを得た。この間、吸収筒容器22に対しては650℃、CO₂ 50%、Air50%からガスを毎分2.5Lの速度で10時間供給した。そして、CO₂ 65%、Air35%のガスを得た。

【0068】以上の操作を1000時間経過するまで繰り返し、650℃、50%、Air50%からガスを一時的に毎分5Lの速度で供給した際のCO₂ 組成を表2に併記した。また、その後室温に冷却し、残存した多孔質体の重量を測定して残存率を求め、その結果も表2に併記した。リチウムアルミネートを添加した場合には、繰り返し寿命が長く長時間経過しても速やかな炭酸ガスの吸収が確保されることが判る。

【0069】

【発明の効果】以上述べた如く本発明によれば、圧力制御なしで容易に炭酸ガスの分離ができる炭酸ガスの分離方法を提供することができる。また、本発明によれば高温の排ガス中から直接炭酸ガスの分離をすることが可能となり、高温の排ガス中から少ないエネルギーで炭酸ガスの分離をすることができる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の発明の一実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図。

【図2】 本発明の第1の発明の一実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図。

【図3】 本発明の第1の発明の一実施形態である炭酸ガス分離装置を示す概略図。

【図4】 炭酸ガス分離装置を有する熔融炭酸塩型発電システムの概略図。

10 【図5】 熔融炭酸塩型燃料電池の電極反応を示す反応式。

【図6】 実施例3、実施例4における装置の運転時間とガス流量の関係図。

【符号の説明】

1, 1' ...炭酸ガス吸収材を含有する分離材

2...炭酸ガスが含有気体の流路

3...回収された炭酸ガスの流路

4, 4' ...ガス流路

11...アノード

12...カソード

13...リフォーマ

14...シフトコンバータ

15...炭酸ガス分離装置

21, 22...炭酸ガス吸収筒

23, 23' ...炭酸ガス含有気体入口

24, 24' ...気体出口

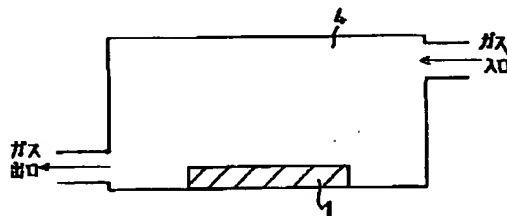
25, 25' ...回収ガス入口

26, 26' ...ガス出口

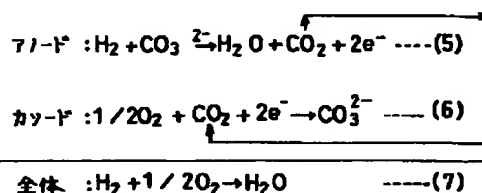
27, 27', 28, 28' ...バルブ。

30

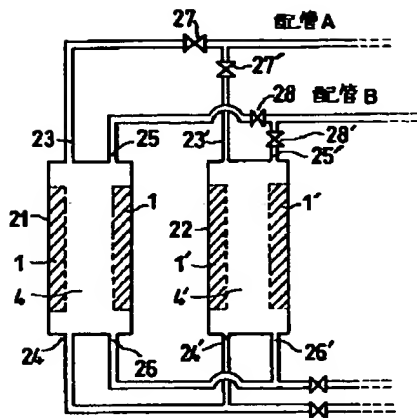
【図2】



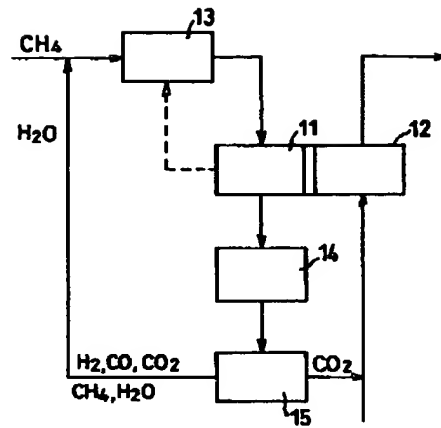
【図5】



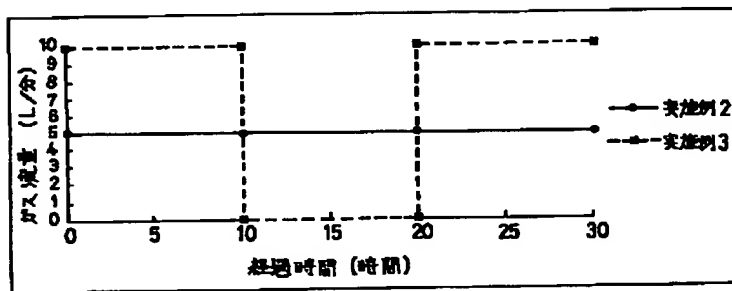
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 富松 師浩
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 渡邊 明子
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内